

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-329071

(43)Date of publication of application : 30.11.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
B05D 1/36
C09D 5/00
C09D 5/24
C09D 7/12
G09F 9/00
G09F 9/00
H01B 5/14
H01J 5/08
H01J 11/02
H01J 17/16
H01J 29/88
H05K 9/00

(21)Application number : 10-127960

(22)Date of filing : 11.05.1998

(71)Applicant : SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD

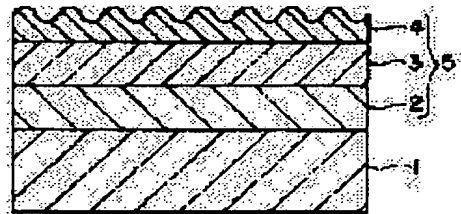
(72)Inventor : TAKAMIYA NAOKI
MATSUDA HIDEAKI
WAKABAYASHI ATSUMI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM FORMING COATING, TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a visible light mean transmittance, and to improve the electromagnetic wave shielding effect and the charge preventing effect of a conductive film by forming a conductive layer using transparent conductive film forming coating including the aggregate material of fine metal grains as a conductive material.

SOLUTION: A conductive layer 2, a transparent layer 3, and a transparent layer 4 having irregularities are laminated on a display device 1 so as to form a transparent conductive film 5. As a conductive material, the coating including an aggregate material of the metal grains is used so as to form the conductive layer 2. The aggregate material having grain diameter at 5-50 nm and the conductive layer 2 having thickness at 10-50 nm are desirably used. As fine metal grains to be used for the conductive layer 2, noble metal fine grains of gold, silver, palladium, platinum, rhodium, iridium, osmium are effectively used. At least one transparent layer having a refraction factor different from that of the conductive layer 2 is used for a layer to be provided on and under the conductive layer 2 so as to protect the conductive layer 2 and while effectively eliminate or reduce the external light reflection in layer-to-layer interface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3501942

[Date of registration] 12.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-329071

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 B	1/22	H 0 1 B	1/22 A
B 0 5 D	1/36	B 0 5 D	1/36 Z
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00 P
	5/24		5/24
	7/12		7/12 Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-127960

(22) 出願日 平成10年(1998)5月11日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美土代町1番地

(72) 発明者 高宮 直樹

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 松田 英明

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

(72) 発明者 若林 淳美

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料事業部内

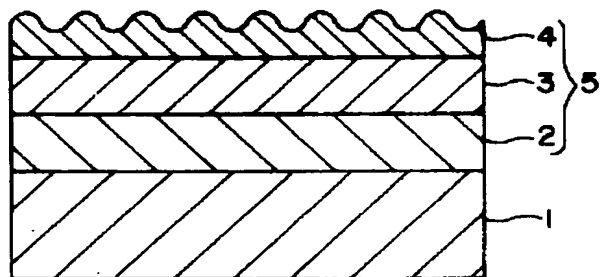
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

(54) 【発明の名称】 透明導電膜形成用塗料、透明導電膜及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 透明性が高く電磁波遮蔽効果及び帯電防止効果に優れているばかりでなく、透過画像や反射光の色相が自然で、耐塩水性等の耐久性にも優れた透明導電膜、及びこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を得る。

【解決手段】 透明導電膜5が、金属微粒子の凝集体を含有する透明導電膜形成用塗料を塗布することにより形成された導電層2を有する。また本発明の表示装置は、前記の透明導電膜5が表示面1に形成されてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電材として金属微粒子の凝集体を含有することを特徴とする透明導電膜形成用塗料。

【請求項2】 金属微粒子が少なくとも金微粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項3】 前記凝集体の粒径が5nm～50nmの範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項4】 請求項1～請求項3の何れかに記載の透明導電膜形成用塗料を塗布することにより形成された導電層を有することを特徴とする透明導電膜。

【請求項5】 前記導電層の膜厚が10nm～50nmの範囲内であることを特徴とする請求項4に記載の透明導電膜。

【請求項6】 前記導電層の上層及び／又は下層に、前記導電層と屈折率の異なる少なくとも1層の透明層が積層されたことを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の透明導電膜。

【請求項7】 最外層に凹凸を有する透明層が積層されたことを特徴とする請求項6に記載の透明導電膜。

【請求項8】 可視光平均透過率が80%以上であり、かつ表面抵抗が $1 \times 10^5 \Omega / \square$ 以下であることを特徴とする請求項4～請求項7の何れかに記載の透明導電膜。

【請求項9】 請求項4～請求項8の何れかに記載の透明導電膜が表示面に形成されたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜形成用塗料、透明導電膜及び表示装置に関するものであり、特に陰極線管やプラズマディスプレイ等の表示面に用いて優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、膜の可視光平均透過率が非常に高く透過画像の色相が自然で、しかも耐塩水性、耐酸化性、耐紫外線性等の耐久性にも優れた透明導電膜、及びこの透明導電膜を表示面に形成した表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】現在TVブラウン管やコンピュータのディスプレイ等として用いられている陰極線管は、赤色、緑色、青色に発光する蛍光面に電子ビームを射突させることによって文字や画像を表示面に映し出すものであるから、この表示面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を放射して環境に影響を及ぼす恐れがある。また最近、壁掛けテレビ等としての応用が進められているプラズマディスプレイにおいても、静電気の発生や電磁波放射の可能性が指摘されている。

【0003】これらの問題を解決するため、従来は、表示装置の表示面上に銀、金等の微粒子を液中に均一に分

散させた塗布液を塗布し乾燥するか、又はスパッタ法や蒸着法によって導電性の透明金属薄膜を形成し、この透明金属薄膜の上層及び／又は下層に、これとは屈折率が異なる透明層を積層して電磁波遮蔽、帯電防止、並びに反射防止を図っている。

【0004】例えば、特開平8-77832号公報には、電磁波遮蔽効果と反射防止効果に優れた透明導電膜として、平均粒径2nm～200nmの範囲内の少なくとも銀を含む金属微粒子による導電層と、これと屈折率が異なる透明層とからなるものが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法では、電磁波遮蔽効果は期待できるものの、銀の光透過スペクトルに依存して400nm～500nmの透過光に吸収が生じ、導電膜が黄色に着色し、透過画像の色相が不自然に変化するという問題、膜の可視光平均透過率が低いため膜厚分布に起因した透過色のムラが目立ち易く生産性を悪化させるという問題、並びに塩霧環境では導電膜の表面抵抗が上昇し電磁波遮蔽効果が低下するので、海岸等塩霧の影響を受け易い場所では耐久性が低下する等の問題が解決されなかった。本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、膜の可視光平均透過率が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、透過画像の色相が自然で、耐塩水性に代表される耐久性にも優れた透明導電膜、及びこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明は、請求項1において、導電材として金属微粒子の凝集体を含有する透明導電膜形成用塗料を提供する。前記の金属微粒子は、少なくとも金微粒子を含むことが好ましい。また前記の凝集体は、粒径が5nm～50nmの範囲内であることが好ましい。本発明はまた請求項4において、前記の透明導電膜形成用塗料を塗布することにより形成された導電層を有する透明導電膜を提供する。前記の導電層は、膜厚が10nm～50nmの範囲内であることが好ましい。請求項6において前記透明導電膜は、導電層の上層及び／又は下層に、前記導電層と屈折率の異なる少なくとも1層の透明層が積層されていることが好ましい。またこの透明導電膜の最外層には、凹凸を有する透明層が積層されていることが好ましい。前記の何れかの透明導電膜は、可視光平均透過率が80%以上であり、かつ表面抵抗が $1 \times 10^5 \Omega / \square$ 以下であることが好ましい。本発明は更に、請求項9において、前記何れかの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を好ましい具体例によって説明する。図1は本発明の好ましい

表示装置の部分断面図である。この表示装置は、その表示面1の上に順次、導電層2、透明層3、及び最外層に凹凸を有する透明層（以下、「凹凸層」という）4が積層されてなり、この導電層2、透明層3、及び凹凸層4が本発明の透明導電膜5を形成している。

【0008】本発明者らは、表示装置の表示面1に優れた反射防止効果と電磁波遮蔽効果とを付与すべく、金属微粒子を含有する塗料を塗布することにより形成される透明導電膜について鋭意研究の結果、特に導電材として金属微粒子の凝集体を含有する塗料を用いて導電層2を形成すると、金属微粒子が均一に独立分散している場合より透明で、しかも高い導電性能を有する透明導電膜5が作成できるという知見を得て本発明に到達した。

【0009】以下、本発明を更に詳しく説明する。前記の導電層2に用いられる金属微粒子としては一般に、金、銀、パラジウム、ルテニウム、白金、ロジウム、イリジウム、オスミウム等の貴金属微粒子が有効に使用できる。特に、金微粒子を主成分とした場合は、光透過性ならびに導電性が著しく高く、しかも化学的にも安定であって、この凝集体を表示装置の表示面1に施すと、透過画像の明度や色相を損なうことなく優れた電磁波遮蔽性と耐塩水性に代表される化学的安定性が得られ、更に光透過性が非常に高いので塗膜の膜厚ムラが目立ち難いという利点が見いだされた。これにより、これまで特に問題視されてきた成膜工程における良品率を大幅に改善し経済性を向上させることができた。

【0010】前記の透明層2は、導電材用金属の主成分として金が含まれていることが好ましいが、これに加えて他の金属、例えば銀、銅、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、オスミウム等を含んでもよい。特に銀は、コロイド状分散液として比較的容易かつ安価に入手可能であり、導電性が高く帯電防止性・電磁波遮蔽性に優れているので、導電性を維持しながら透明導電膜のコストを更に引き下げたい場合に有効である。銀は透明導電膜の導電材として単独で用いると耐塩水性が悪いために耐久性がないが、金を主成分とした混合物として用いると、化学的安定性が増し実用上十分な耐久性が得られる。

【0011】本発明の透明導電膜形成用塗料において、前記の金属微粒子は均一に独立分散しているのではなく、凝集体を形成していることが特に重要である。金属微粒子の凝集体（以下、単に「凝集体」という）を含む透明導電膜形成用塗料を基材上に塗布し、乾燥後に焼き付けて得られる導電層は、金属微粒子が凝集していることによって層中の粒子間の接触抵抗が、均一に独立分散した金属微粒子を用いた場合より小さくなる。その結果として、導電層2を10nm～50nmという極めて薄い層に形成しても、得られた透明導電膜の表面抵抗が $1 \times 10^5 \Omega/\square$ 以下となり、優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果を有しながら、しかも可視光の平均透過率が80

%以上という高い透明性を実現し、膜厚のムラも目立たなくなる。この効果は、凝集体の粒径が5nm～50nmの範囲内、より好ましくは20nm～40nmの範囲内において特に顕著に現れる。

【0012】前記の凝集体を形成する方法は多岐に亘るが、例えば金属微粒子製造過程、あるいは金属微粒子の均一分散液中に、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩等の水溶性塩；塩酸、硝酸、りん酸、酢酸等の酸；苛性ソーダ、アンモニア等のアルカリ；或いは比較的極性の弱い水溶性の溶剤等を添加する方法、又は熱処理を行う方法等が何れも適用可能である。

【0013】少なくとも前記の凝集体を含有する透明導電膜形成用塗料を塗布して得られ、膜厚が10nm～50nmの範囲内とされた導電層2を有する透明導電膜5が表示面1上に形成された本発明の表示装置は、透明導電膜5の可視光平均透過率が80%以上となり、かつ特定波長における吸収が小さいので、透過画像の色相を損なうことがなく、しかも本発明の目的である優れた帯電防止効果と電界遮蔽効果が得られ、塩水に対しても実用上十分なレベルの耐性を有すると共に、その光透過性の高さから塗膜の膜厚ムラも目立たないものとなる。

【0014】導電層2は、前記の凝集体に加えて、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を凝集体に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有していてもよい。シリカ微粒子を含む前記透明導電膜形成用塗料を塗布し成膜して得られた導電層2は、膜強度が著しく向上し、スクラッチ強度が向上する。また、導電層2にシリカ微粒子を含有させることによって、その上層及び／又は下層にこの導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明層3を1層以上設ける場合に、透明層3のシリカ系バインダー成分との濡れ性が良いために双方の層の密着性を向上させる利点もあり、スクラッチ強度をいっそう改善することができる。シリカ微粒子は、膜強度の向上と導電性とを両立させる観点から、凝集体に対して20重量%～40重量%の範囲内で含有させることが更に好ましい。

【0015】本発明の透明導電膜5において、導電層2は前記の成分の他に、膜強度や導電性の向上を目的として、必要なら他の成分、例えば珪素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウム等の酸化物、複合酸化物、又は窒化物、特にインジウムや錫の酸化物、複合酸化物又は窒化物を主成分とする無機物の微粒子や、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラル樹脂、紫外線硬化樹脂等の有機系合成樹脂、珪素、チタン、ジルコニウム等の金属アルコキシドの加水分解物、又はシリコンモノマー、シリコンオリゴマー等の有機・無機系バインダー成分等を含んでもよい。

【0016】前記の少なくとも金属微粒子の凝集体を含

む透明導電膜形成用塗料を基材上に塗布するには、スピンコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ディップコーティング、メニスカスコーティング、グラビアコーティング等の通常の薄膜塗布技術が何れも使用可能である。この内、スピンコーティングは、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布

$$S = 50 + 10 \log (1 / \rho f) + 1.7 t \sqrt{(f / \rho)} \cdots \text{式 1}$$

式中、

S (dB) : 電磁波遮蔽効果、
 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) : 導電層 2 の体積固有抵抗、
 f (MHz) : 電磁波周波数、
 t (cm) : 導電層 2 の膜厚

である。ここで膜厚 t は、光透過率の観点から $1 \mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}$) 以下程度であり、極めて微小であるので、式 1 において膜厚 t を含む項を無視すれば電磁波遮蔽効果 S は近似的に下記の式 2 で表わすことができる。

$$S = 50 + 10 \log (1 / \rho f) \cdots \text{式 2}$$

ここで、 S (dB) は、値が大きいほど電磁波遮蔽効果が大きい。

【0018】一般に、電磁波遮蔽効果は、 $S > 30 \text{ dB}$ であれば有効、さらに $S > 60 \text{ dB}$ であれば優良とみなされる。また、規制対象となる電磁波の周波数は一般に $10 \text{ kHz} \sim 1000 \text{ MHz}$ の範囲内とされるので、透明導電膜 5 の導電性としては、 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗

(ρ) が必要になる。すなわち、透明導電膜 5 の体積固有抵抗 (ρ) はできるだけ低いほうが、より広範な周波数の電磁波を有効に遮蔽できることになる。この条件を満たすために、透明導電膜 5 中の導電層 2 の膜厚は 10 nm 以上とし、更に前記の金を 10 重量%以上含有させることが好ましい。導電層 2 の膜厚が 10 nm 未満あるいは金の含有率が 10 重量%未満の場合は、導電性が低下し、実質的な電磁波遮蔽効果が得難くなる。前記の条件を満たした上で、透明導電膜 5 中の導電層 2 の膜厚は、透明性を考慮すると 50 nm 以下とすることが好ましい。

【0019】本発明の透明導電膜 5 は、前記の導電層 2 の上層及び／又は下層 (図 1 では上層) に、少なくとも 1 層の透明層 3 が積層されていることが好ましい。この透明層 3 は、前記の導電層 2 の屈折率と異なる屈折率を有するものであることが好ましい。これによって、導電層 2 を保護するばかりでなく、得られた透明導電膜 5 の層間界面における外光反射を有効に除去又は軽減することができる。また前記の透明層 3 は、単に多層薄膜における界面反射を防止するのみならず、表示装置の表示面に用いたとき表面を外力から保護する効果も期待されるため、実用上十分なハードコート性を有することが更に好ましい。

【0020】透明層を形成する素材としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂等の熱可塑性、熱硬化性、又は光～電子線硬化

後、塗膜を乾燥し、 $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼き付けることによって、基材の表面に導電層 2 が形成される。

【0017】導電層 2 における金属微粒子 (凝集体) の含有量ならびに膜厚を決定するに際しては、電磁波遮蔽効果の要求を考慮する必要がある。一般に、帯電防止効果に加えて電磁波遮蔽効果を発揮させるために必要な導電層の導電性能は下記の式 1 によって表わされる。

$$7 t \sqrt{(f / \rho)} \cdots \text{式 1}$$

性樹脂；珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム等の金属アルコキシドの加水分解物；シリコンモノマー又はシリコンオリゴマー等を単独で、又は混合して用いることができる。

【0021】特に好ましい透明層は、膜の表面硬度が高く、屈折率が比較的低い SiO_2 の薄膜である。この SiO_2 薄膜を形成し得る素材の例としては、例えば次式 $\text{M}(\text{OR})_m \text{R}_n$

(式中、 M は Si であり、 R は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基であり、 m は $1 \sim 4$ の整数であり、 n は $0 \sim 3$ の整数であり、かつ $m+n$ は 4 である) で表わされる化合物、又はその部分加水分解物の 1 種又はそれ以上の混合物を挙げることができる。前記の式の化合物の例として、特にテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) は、薄膜形成能、透明性、導電層との接合性、膜強度及び反射防止性能の観点から好適に用いられる。

【0022】前記の透明層は、導電層と異なる屈折率に設定できるのであれば、各種樹脂、金属酸化物、複合酸化物、又は窒化物等、又は焼き付けによってこれらを生成し得る前駆体等を含んでもよい。

【0023】透明層の形成は、導電層の形成に用いた方法と同様に、前記の成分を含む塗布液 (透明層形成用塗料) を均一に塗布して成膜する方法により行うことができる。塗布は、スピンコーティング、ロールコーティング、スプレーコーティング、バーコードコーティング、ディップコーティング、メニスカスコーティング、グラビアコーティング等の通常の薄膜塗布技術がいずれも使用可能である。この内、スピンコーティングは、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、 $100^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼き付けることによって透明層 3 が得られる。

【0024】一般に、多層薄膜における層間界面反射防止能は、薄膜の屈折率と膜厚、及び積層薄膜数により決定されるため、本発明の透明導電膜においても、導電層と透明層との合計の積層数を考慮してそれぞれの導電層及び透明層の厚みを設計することにより、効果的な反射防止効果が得られる。反射防止能を有する多層膜では、防止しようとする反射光の波長を λ とするとき、2 層構成の反射防止膜であれば基材側から高屈折率層と低屈折率とをそれぞれ $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、又は $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることによって効果的に反射を防止する

ことができる。また3層構成の反射防止膜であれば基材側から中屈折率層、高屈折率層及び低屈折率層の順に $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることが有効とされる。

【0025】特に、製造上の容易さや経済性を考慮すると、図1に示すように、導電層2の上層に、屈折率が比較的低く、ハードコート性を兼ね備えた SiO_2 膜(屈折率1.46)を $\lambda/4$ の膜厚で形成することが好適である。

【0026】導電層と1層以上の透明層とを含む本発明の透明導電膜は、導電層及び透明層の焼き付けを順次行ってもよく、又は同時に行ってもよい。例えば透明導電膜形成用塗料を表示装置の表示面に塗布し、その上層に透明層形成用塗料を塗布し、乾燥後に100℃～1000℃の温度で一括焼き付けすることによって、導電層と透明層とを同時に形成し、低反射性の透明導電膜を形成することができる。

【0027】前記透明導電膜5の最外層には、凹凸を有する透明層(凹凸層)4を設けることが好ましい。この凹凸層4は、透明導電膜5の表面反射光を散乱させ、表示面に優れた防眩性を与える効果がある。凹凸層4の材質としては、表面硬度と屈折率の観点からシリカが好適である。この凹凸層4は、凹凸層形成用塗料を前記透明導電膜5の最外層として前記の各種コーティング法により塗布し、乾燥後に前記の導電層1や透明層2と同時に、又は別個に100℃～1000℃の温度で焼き付け形成することができる。特に、凹凸層4の塗布法としては、スプレーコーティングが好適である。なお、この凹凸の凹部と凸部との高低差は5nm以上、500nm以下であることが望しい。

【0028】本発明の透明導電膜5の少なくとも何れか1層には、着色材が含有されていてもよい。この着色材は、透過画像のコントラストの向上や、透過光、反射光の色彩調整のために用いられる。この着色材としては、例えばモノアゾピグメント、キナクリドン、アイアンオキサイド・エロー、ジスアゾピグメント、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスロンブルー、チオインジゴボルドー、ペリレンオレンジ、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド178、ペリレンマルーン、ジオキサジンバイオレット、イソインドリンエロー、ニッケルニトロソエロー、マダーレーキ、銅アゾメチンエロー、アニリンブラック、アルカリブルー、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンエロー、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトグリーン、アルミナホワイト、ビリジアン、カドミウムエロー、カドミウムレッド、朱、リトボン、黄鉛、モリブデートオレンジ、クロム酸亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、鉛白、群青、マンガンバイオレット、エメラルドグリーン、紺

青、カーボンブラック等の有機及び無機顔料、ならびにアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料等の染料を挙げることができる。これらの着色材は単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】着色材を用いる場合、その種類と量は、対応する透明導電膜の光学的な膜特性に対応して適宜選択されるべきである。透明性薄膜の吸光度Aは、一般的には下記の式で表わされる。

$$A = \log_{10} (I_0 / I) = \epsilon C D$$

式中、 I_0 ；入射光、 I ；透過光、 C ；色濃度、 D ；光距離、 ϵ ；モル吸光係数である。

【0030】本発明の透明導電膜で着色材を用いる場合は、一般にモル吸光係数が $\epsilon > 10$ の着色材が用いられる。また着色材の配合量は、使用する着色材のモル吸光係数に依存して変わるが、着色材を配合した積層膜又は単層膜の吸光度Aが0.0004～0.0969abs.の範囲内となるような量であることが好ましい。これらの条件が満たされない場合は透明度及び／又は反射防止効果が低下する。上記着色材を導電層2に配合する場合は、その配合量を、金属の含有量に対して20重量%以下、特に10重量%以下とすることが好ましい。10重量%を越えると導電性の低下が認められ、20重量%を越えると電磁波遮蔽効果に支障を来すことになる。

【0031】本発明の表示装置は、前記の何れかの透明導電膜5が表示面1上に形成されてなっている。この表示装置は、表示面1の帯電が防止されているので表示面に埃等が付着せず、電磁波が遮蔽されるので各種の電磁波障害が防止され、光透過性に優れているので画像が明るく、透過画像の色相が自然であり、膜厚が均一なので表示面の塗布ムラが目立たず、しかも耐塩水性が高いので塩霧に曝されるような環境にあっても耐久性が高い。また導電層2の他に、前記の透明層3及び／又は凹凸層4が形成されていれば、外光に対する優れた反射防止効果及び／又は防眩効果も得られる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例及び比較例に共通の原液として、下記のものを調整した。

(金水性ゾル) 0.15ミリモル/1の塩化金酸を含む水溶液と、0.024ミリモル/1の水素化ホウ素ナトリウムとを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.102モル/1の金微粒子を含む水性ゾルを得た。金微粒子の平均粒径は6nmであった。

(銀水性ゾル) ケエン酸ナトリウム二水和物(14g)と、硫酸第一鉄(7.5g)を溶解させた水溶液(60

g)を5℃に保持した状態で、硝酸銀(2.5g)を溶解した水溶液(25g)を加え、赤褐色の銀ゾルを得た。この銀ゾルを遠心分離により水洗して不純物イオンを除去した後、純水を加えて0.185モル/lの銀微粒子を含む水性ゾルを得た。銀微粒子の平均粒径は10nmであった。

(コロイダルシリカ)日本化学工業社製「シリカドール30」を用いた。

(透明層形成用塗料A)テトラエトキシシラン(0.8g)と0.1N塩酸(0.8g)とエチルアルコール(98.4g)とを混合し、均一な溶液とした。

(凹凸層形成用塗料B)テトラエトキシシラン(3.0g)と0.1N塩酸(10g)とエチルアルコール(87.0g)とを混合し、均一な溶液とした。

【0033】(実施例1)

透明導電膜形成用塗料の調製:

金水性ゾル	23g
1/100N-NaOH	0.01g
イソプロピルアルコール	10g
エチルアルコール	66.99g

得られた混合液を超音波分散機(BRANSON ULTRASONICS社製「ソニファイヤー450」)で分散し、透明導電膜形成用塗料を調製した。この塗料中で金微粒子は、NaOHの添加によりほとんどが凝集し、TEMの観察で粒径が20nm~25nmの範囲内の凝集体となっていた。

【0034】成膜:上記の透明導電膜形成用塗料をブラウン管の表示面にスピコートターを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明層形成用塗料Aを、同様にスピコートターを用いて塗布し、このブラウン管を乾燥機に入れ、150℃で1時間焼き付け処理して透明導電膜を形成することにより、反射防止性の透明導電膜を有する実施例1の陰極線管を作成した。

【0035】(実施例2)

透明導電膜形成用塗料の調製:

金水性ゾル	23g
1/100N-NaOH	0.01g
イソプロピルアルコール	10g
コロイダルシリカ	0.46g
エチルアルコール	66.53g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜形成用塗料を調製した。この塗料中でほとんどの金微粒子は、粒径が20nm~25nmの範囲内の凝集体となっていた。また塗料中のSiO₂/Auの重量比は30/100であった。

【0036】成膜:上記の透明導電膜形成用塗料と透明層形成用塗料Aとを用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する実施例2の陰極線管を作成した。

【0037】(実施例3)

透明導電膜形成用塗料の調製:

金水性ゾル	17g
銀水性ゾル	1g
1/100N-NaOH	0.01g
イソプロピルアルコール	10g
コロイダルシリカ	0.36g
エチルアルコール	71.63g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜形成用塗料を調製した。この塗料中でほとんどの金微粒子及び銀微粒子は、粒径が20nm~25nmの範囲内の凝集体となっていた。また塗料中のSiO₂/Auの重量比は、30/6/94であった。

【0038】成膜:上記の透明導電膜形成用塗料と透明層形成用塗料Aとを用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する実施例3の陰極線管を作成した。

【0039】(実施例4)実施例3で用いた透明導電膜形成用塗料をブラウン管の表示面にスピコートターを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明層形成用塗料Aを同様にスピコートターを用いて塗布し、更に凹凸層を形成するために前記の凹凸層形成用塗料Bをスプレーにて噴霧、積層し、このブラウン管を乾燥機に入れて150℃で1時間焼き付け処理し、最外層に凹凸層が形成された3層構造の透明導電膜を形成することにより、防眩性、反射防止性の透明導電膜を有する実施例4の陰極線管を作成した。

【0040】(比較例1)

透明導電膜形成用塗料の調製:

銀水性ゾル	40g
イソプロピルアルコール	10g
エチルアルコール	50g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜形成用塗料を調製した。この比較例1の塗料においては、TEMによる観察で銀微粒子が均一に分散し、凝集体はほとんど認められなかった。

【0041】成膜:上記の透明導電膜形成用塗料と透明層形成用塗料Aとを用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する比較例1の陰極線管を作成した。

【0042】(比較例2)

透明導電膜形成用塗料の調製:

金水性ゾル	50g
イソプロピルアルコール	10g
エチルアルコール	40g

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜形成用塗料を調製した。この比較例2の塗料においては、TEMによる観察で金微粒子が均一に分散し、凝集体はほとんど認められなかった。

【0043】成膜:上記の透明導電膜形成用塗料と透明層形成用塗料Aとを用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する比較例2の陰極線管を作

成した。

【0044】（比較例3）

透明導電膜形成用塗料の調製：

アンチモンドープ酸化スズ微粉末	1.5 g
（住友大阪セメント社製、平均粒径0.01 μm）	
カーボンブラック	0.3 g
（三菱化学社製、「MA-100」）	
イソプロピルアルコール	10 g
ブチルセロソルブ	10 g
純水	78.2 g

膜厚	: SEM観察により測定
表面抵抗	: 三菱化学社製「ロレスタAP」（4端子法）
電磁波遮蔽性	: 0.5 MHz基準で前記式1により計算
耐塩水性	: 塩水浸漬3日後の0.5 MHz電磁波遮蔽効果
スクラッチ試験	: 1 kgの荷重下に、シャープペンシル先端の金属部分で膜表面を擦り、傷の付き具合を目視により評価 ○: 傷なし △: やや傷付き ×: 傷付き
透過率	: 東京電色社製「Automatic Haze Meter H III DP」
ヘーズ	: 東京電色社製「Automatic Haze Meter H III DP」
グロス	: 東京電色社製可変角度光沢計「MODEL TC-108D」 入射角60°
透過率差	: 日立製作所製「U-3500」形自記分光光度計を用い、 可視光領域での最大透過率と最小透過率との差を求めた (可視光領域における最大-最小透過率差が小さいほど透過率がよりフラットになり、透過画像の色相が鮮明となる。 特に10%以下では、透過画像の色彩が黒色に近づき、より高度な鮮明さを持つようになる。)
視感反射率	: EG&G GAMMASCIENTIFIC社製「MODEL C-11」
反射色	: ミノルタカメラ社製「CR-300」 (CIE表色系を使用し、CIE色度図における白色点 $x=0.3137$, $y=0.3198$ からのズレの距離を Δx 、 Δy を用いて $\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ で表わした。これにより、 $\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ の値がより 「0」に近いものほど反射色が白色、すなわち目に優しい 自然光に近いものとなる。)
視認性	: 低反射性能、反射色、透過色を含む総合評価 ○: 良好 ○△: やや良好、 △: 可 △×: やや不良 ×: 不良
膜ムラ	: 目視による外観色の均一性評価 ○: 良好 ○△: やや良好 △: 可 △×: やや不良 ×: 不良

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜形成用塗料を調製した。

【0045】成膜: 上記の透明導電膜形成用塗料と透明層形成用塗料Aとを用い、実施例1と同様に処理して反射防止性の透明導電膜を有する比較例3の陰極線管を作成した。

【0046】（評価測定）陰極線管上に形成された透明導電膜の性能を下記の装置又は方法で測定し、また外観を目視により評価した。

以上の評価試験結果を表1及び表2に示す。

【表1】

【0047】

	凝集体	膜厚 (nm)	表面抵抗 (Ω/\square)	0.5MHz 電磁波遮断性 (dB)	耐塩水性 (dB)	スクラッチ 試験	透過率 (%)
実施例1	有	30	5×10^2	81	81	△	81.5
実施例2	有	30	6×10^2	80	80	○	82.1
実施例3	有	25	7×10^2	81	81	○	85.5
実施例4	有	25	8×10^2	80	80	○	86.8
比較例1	無	40	2×10^2	84	16.9	△	60.7
比較例2	無	55	1×10^4	66	66	×	66.0
比較例3	無	40	4×10^7	31	31	△	65.0

【表2】

	ヘーズ (%)	グロス (%)	透過率差 (%)	視感反射率 (%)	反射色 ($\sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$)	視認性	膜ムラ
実施例1	0.2	103.2	6	0.95	0.01	○△	○
実施例2	0.1	101.2	6	0.91	0.02	○△	○
実施例3	0.0	100.1	4	0.90	0.003	○	○
実施例4	1.2	77.9	5	0.72	0.005	○	○
比較例1	0.0	101.9	27	0.58	0.12	×	△
比較例2	0.2	101.4	11	0.92	0.03	△	○△
比較例3	0.0	103.6	12	0.80	0.04	△×	○△

【0048】上記表1、表2の結果から、金属微粒子の凝集体を含む透明導電膜が形成された本発明の陰極線管は、従来の均一分散した金属微粒子を含む比較例1、比較例2及びアンチモンドープ酸化スズ系の比較例3に比
30 べ、膜厚が1/2以下の薄さであるにもかかわらず表面抵抗、電磁波遮蔽性が同等～同等以上であり、耐塩水性、耐スクラッチ性にも優れ、特に透過率が優れて透明性が高く、しかも透過率差が小さいので透過画像の色相が損なわれず、反射が少なく反射色も着色が少なく、視認性、膜ムラも良好であることがわかる。実施例4は最外層に凹凸層が形成されているのでグロスが減少し、外光の写り込みが抑制され透過画像が更に見易くなっていることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明の透明導電膜は、金属微粒子を凝集体として含有する透明導電膜形成用塗料を塗布することにより形成された導電層を有するものであるので、形成された透明導電膜は、導電層の膜厚が極めて薄く従っ

て可視光平均透過率が高いにも係わらず、電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、特に金微粒子の凝集体を用いた場合には透過画像の色相が自然で、しかも耐塩水性に代表される耐久性にも優れている。従ってこの透明導電膜が表示面に形成された本発明の表示装置は、透過画像の色相が損なわれず、優れた帯電防止性と電磁波遮蔽性と化学的安定性を有し、しかも光透過性が高いため
40 に透過画像が明るく塗膜の膜厚ムラも目立たないものとなる。

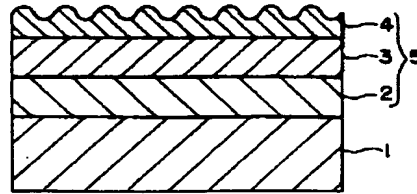
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の表示装置の一実施例を示す部分断面図

【符号の説明】

- 1：表示面
- 2：導電層
- 3：透明層
- 4：凹凸層
- 5：透明導電膜

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 0 9 F 9/00

H 0 1 B 5/14

H 0 1 J 5/08

11/02

17/16

29/88

H 0 5 K 9/00

識別記号

3 0 9

3 1 8

F I

G 0 9 F 9/00

H 0 1 B 5/14

H 0 1 J 5/08

11/02

17/16

29/88

H 0 5 K 9/00

3 0 9 Z

3 1 8 A

A

E

V